

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-118718

(43)Date of publication of application : 23.04.2003

(51)Int.Cl.

B65D 1/09
A61J 1/10
B29C 49/08
// B29K 45:00
B29L 22:00

(21)Application number : 2001-314516

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.2001

(72)Inventor : KONNO TSUYOSHI
MINAMI KOJI

(54) BLOW-MOLDED CONTAINER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blow-molded container, which is favorable for medical purposes and food stuffs, improved in resistance to solventcracking to such an extent that even if oil component is adhered due to ones touch, the container can be subjected to steam sterilization.
SOLUTION: A polymeric resin containing an alicyclic structure is blow- molded under the following condition; if a draw ratio in the longitudinal direction is taken as y, and a draw ratio in the lateral direction is taken as x, then, y is in the range of 0.9-1.4, and the ratio of (x/y) is in the range of 1.2-2.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A blow molding container whose ratios [as opposed to the draw magnification y of or more 0.9 less than 1.4 and this lateral lengthwise direction in the draw magnification y of a lengthwise direction] (x/y) of the lateral draw magnification x produced by carrying out blow molding of the alicyclic structure containing polymer resin are 1.2–2.

[Claim 2]The blow molding container according to claim 1 which has idiosoma and a neck.

[Claim 3]The blow molding container according to claim 2 which has a flight channel in a neck.

[Claim 4]The blow molding container according to claim 1 to 3 which is a medicine container or a food container.

[Claim 5]The blow molding container according to claim 1 to 3 which is a feeding bottle.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a blow molding container suitable as a medicine container or a food container in more detail about a blow molding container.

[0002]

[Description of the Prior Art]A medicine container, a food container, etc. are replacing the thing made from a plastic from viewpoints of a weight saving, easy disposability, etc., although conventional glass things have been used. Under these circumstances, it is reported that the container made of thermoplastic norbornene system resin is suitable for a medicine container, a food container, etc. since it excels in transparency, heat resistance, chemical resistance, low elution nature, etc. Similarly, since it excels in transparency, heat resistance, chemical resistance, low elution nature, etc., the alicyclic structure content polymer produced on the other hand by hydrogenating aromatic vinyl system polymers, such as polystyrene, to an aromatic ring portion is suitable ***** for a medicine container, a food container, etc. The example which the intensity at the time of a dropping impact and steam-proof sterilization nature shall be raised, and shall be used for a medicine container etc. is indicated by JP,11-170345,A by carrying out blow molding of the hydrogenation thing of the above-mentioned aromatic vinyl system polymer for fixed blow magnification.

[0003]However, since the container of the feeding bottle in which infants do repeated use, for example, food utensils, and eye drops has the high frequency where oil etc. adhere even if it is a container of the above alicyclic structure content polymer, After oil etc. had adhered in the middle of use (i.e., a container), when steam sterilization etc. were performed, there was a case where the white blush mark by a solvent crack etc. arose.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide a container suitable as the object for drugs which was excellent at solvent crack-proof nature, so that steam sterilization was possible also after oil had adhered, or a food grade.

[0005]

[Means for Solving the Problem]As a result of inquiring wholeheartedly that said SUBJECT should be solved, this invention persons thermoplastic saturation norbornene system resin, A container which set draw magnification of a lengthwise direction as a fixed range, set draw magnification of a transverse direction to draw magnification of said lengthwise direction as a fixed range further, and carried out blow molding on special extension conditions, It excels in solvent crack-proof nature, finds out not milking, even if it carries out steam sterilization after people touch, and came to complete this invention based on the knowledge.

[0006]. According to this invention, are obtained in this way by carrying out blow molding of the (1) alicyclic structure containing polymer resin. A blow molding container whose ratios [as opposed to the draw magnification y of or more 0.9 less than 1.4 and this lengthwise direction in the draw magnification y of a lengthwise direction] (x/y) of the lateral draw magnification x are 1.2-2, (2) The aforementioned blow molding container which has idiosoma and a neck, the aforementioned blow molding container which has a flight channel in (3) necks, and a blow molding container of the above which is (4) medicine containers or a food container and the aforementioned blow molding container which is a feeding bottle are provided, respectively.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The container of this invention is characterized by being obtained by carrying out blow molding of the alicyclic structure containing polymer resin, and the draw magnification y of a lengthwise direction being less than [0.9 or more] 1.4, and the ratios (x/y) of the lateral draw magnification x to that [y] of this lengthwise direction being 1.2-2.

[0008] The alicyclic structure containing polymer resin used for this invention may contain alicyclic structure in the repeating unit of a polymer, and may have alicyclic structure in any of a main chain and a side chain. As alicyclic structure, although cycloalkane structure, cycloalkene structure, etc. are mentioned, the viewpoints of thermal stability etc. to cycloalkane structure is preferred. The container the number of carbon atoms which constitutes alicyclic structure usually excelled [container] preferably that they were 5-15 ranges more preferably in heat resistance and transparency 5-20 pieces 4-30 pieces is obtained. Although the rate of a repeating unit of having the alicyclic structure in alicyclic structure containing polymer resin should just be suitably chosen according to the purpose of use, it is of 50 % of the weight or more usually 90 % of the weight or more more preferably 70% of the weight or more. If there are too few rates of a repeating unit of having the alicyclic structure in alicyclic structure containing polymer resin, heat resistance falls and it is not desirable. The remainders other than the repeating unit which has the alicyclic structure in alicyclic structure containing polymer resin are suitably chosen according to the purpose of use.

[0009] As an example of alicyclic structure containing polymer resin, (1) norbornene system polymer, the cyclic olefin system polymer of (2) monocycles, (3) annular conjugated diene system polymer, (4) vinyl alicyclic hydrocarbon polymers, these hydrides, etc. are mentioned. Also in these, the norbornene system polymer hydride from viewpoints of heat resistance, a mechanical strength, etc., a vinyl alicyclic hydrocarbon polymer, its hydride, etc. are preferred.

[0010] (1) As a norbornene system polymer used for norbornene system polymer this invention, the ring-opening-polymerization object of a norbornene system monomer, a norbornene system monomer, this, and ring breakage -- a ring breakage copolymer with the monomer of copolymerizable others. These hydrides, the addition polymer of a norbornene system monomer, the addition copolymer of a norbornene system monomer, this, and the monomer of copolymerizable others, etc. are mentioned. Also in these, the ring-opening-polymerization object hydride of the viewpoints of heat resistance, a mechanical strength, etc. to a norbornene system monomer is the most preferred.

[0011] As a norbornene system monomer, it is [bicyclo]. [2.2.1]- Hept 2-ene (trivial name: norbornene) and its derivative (what has a substituent to a ring), tricyclo [4.3.1^{2,5}.0^{1,6}] - Deca-3,7-diene (trivial name dicyclopentadiene) and its derivative, tetracyclo [7.4.1^{10,13}.0^{1,9}.0^{2,7}] - Trideca- 2,4,6,11-tetraene (:trivial name methano tetrahydro fluorene called 1,4-methano-1,4,4a,9a-tetrahydro fluorene) and its derivative, tetracyclo [4.4.1^{2,5}.1⁷.10.0] - Dodec-3-ene (trivial name: tetracyclo dodecen), its derivative, etc. are mentioned. As a substituent, an alkyl group, an alkylene group, a vinyl group, an alkoxy carbonyl group, etc. can be illustrated, and the above-mentioned norbornene system monomer may have two or more sorts of these. Specifically, it is 8-methoxycarbonyl group-tetracyclo. [4.4.1^{2,5}.1⁷.10.0] - Dodec-3-ene, 8-methyl-8-carbomethoxy-tetracyclo [4.4.1^{2,5}.1⁷.10.0] - Dodec-3-ene etc. are mentioned. These norbornene system monomers are independent, respectively, or are used combining two or more sorts.

[0012] the ring-opening-polymerization object of these norbornene system monomer or a norbornene system monomer, this, and ring breakage -- the ring breakage copolymer with the monomer of copolymerizable others can polymerize and obtain a monomer component under existence of a publicly known ring opening polymerization catalyst. The catalyst which consists of the halogenide of metal, such as a ruthenium and osmium, a nitrate or an acetylacetone compound, and a reducing agent as a ring opening polymerization catalyst, for example, Or the catalyst which consists of the halogenide of metal, such as titanium, a zirconium, tungsten, and molybdenum, or an acetylacetone compound, and an organoaluminium compound can be used. a norbornene system monomer and ring breakage -- as a monomer of copolymerizable others, the cyclic olefin system monomer of monocycles, such as a cyclohexene, cyclohepten, and cyclooctane, etc. can be mentioned, for example.

[0013] The ring-opening-polymerization object hydride of a norbornene system monomer can be obtained by usually adding the publicly known hydrogenation catalyst which contains transition

metals, such as nickel and palladium, in the polymerization solution of the above-mentioned ring-opening-polymerization object, and hydrogenating a carbon-carbon unsaturated bond.

[0014]The addition polymer of a norbornene system monomer, or the addition (**) polymer of a norbornene system monomer, this, and the monomer of copolymerizable others, It can obtain by polymerizing these monomers using the catalyst which consists of a publicly known addition condensation catalyst, for example, titanium, a zirconium or a vanadium compound, and an organoaluminium compound (**).

[0015]As a norbornene system monomer and a monomer of copolymerizable others, For example, ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra decene, 1-hexa decene, The alpha olefin of the carbon numbers 2-20, such as 1-octadecene and 1-eicosen, And these derivatives; Cyclobutene, cyclopentene, a cyclohexene, Cycloolefins, such as cyclooctane and 3a,5,6,7a-tetrahydro 4,7-methano-1H-indene, And nonconjugated diene [, such as these derivative;1, 4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 1, and 7-octadien,]; etc. are used. Also in these, alpha olefin, especially ethylene are preferred.

[0016]These norbornene system monomers and the monomer of copolymerizable others are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts. When carrying out addition copolymerization of a norbornene system monomer, this, and the monomer of copolymerizable others, the rate of the structural unit of the norbornene system monomer origin in an addition copolymer, and the copolymerizable structural unit of other monomer origin -- a weight ratio -- usually -- 30:70-99:1 -- desirable -- 50:50-97:3 -- it is suitably chosen so that it may become the range of 70:30-95:5 more preferably.

[0017](2) As a cyclic olefin system polymer of the cyclic olefin system polymer monocycle of a monocycle, the addition polymer of the cyclic olefin system monomer of monocycles, such as a cyclohexene, cyclohepten, and cyclooctane, can be used, for example.

[0018](3) As an annular conjugated diene system polymer annular conjugated diene system polymer, it is 1 and 2-, or 1 and 4 about annular conjugated diene system monomers, such as a cyclopentadiene and cyclohexadiene, for example. - The polymer which carried out addition condensation, its hydride, etc. can be used.

[0019]Although the molecular weight of the norbornene system polymer used by this invention, the cyclic olefin system polymer of a monocycle, or an annular conjugated diene system polymer is suitably chosen according to the purpose of use, It is the weight average molecular weight of polyisoprene or polystyrene conversion measured by the gel permeation chromatography of the cyclohexane solution (it is a toluene solution when polymer resin does not dissolve), 5,000-500,000 -- 8,000-200,000, and when it is the range of 10,000-100,000 more preferably, the mechanical strength of a container and molding workability balance highly, and are preferably preferred.

[usually,]

[0020](4) As a vinyl alicyclic hydrocarbon polymer vinyl alicyclic hydrocarbon polymer, For example, the polymer and its hydride of vinyl alicyclic hydrocarbon system monomers, such as a vinylcyclohexene and vinylcyclohexane; Styrene, They are mentioned by hydride [of the aromatic ring portion of the polymer of vinylaromatic system monomers, such as alpha-methylstyrene,]; etc., and A vinyl alicyclic hydrocarbon polymer and a vinylaromatic system monomer, Any may be sufficient as copolymers, such as a random copolymer of these monomers and other copolymerizable monomers, and a block copolymer, the hydride of those, etc. as a block copolymer -- a jib -- a lock, a triblock or the multiblock beyond it, an inclined block copolymer, etc. are mentioned, and there is no restriction in particular.

[0021]Although the molecular weight of the vinyl alicyclic hydrocarbon polymer used by this invention is suitably chosen according to the purpose of use, It is the weight average molecular weight of polyisoprene or polystyrene conversion measured with the gel permeation chromatography of the cyclohexane solution (it is a toluene solution when polymer resin does not dissolve), 10,000-300,000 -- 15,000-250,000, and when it is the range of 20,000-200,000 more preferably, the mechanical strength and molding workability of a container balance highly, and are preferably preferred. [usually,]

[0022]although the glass transition temperature (T_g) of the alicyclic structure containing polymer resin used by this invention should just be suitably chosen according to the purpose of use -- usually -- not less than 80 ** (100 ** - 250 **) is the range of 120 ** - 200 ** more preferably. In this range, heat resistance and molding workability balance highly and are preferred.

[0023]Various combination drugs can be blended with the alicyclic structure containing polymer

resin used by this invention if needed. As a combination drug, colorant; sprays for preventing static electricity, such as resin modifier; colors, such as stabilizer; lubricant, such as an antioxidant, a thermostabilizer, light stabilizer, weathering stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, and a near infrared absorber, and a plasticizer, and paints, etc. are mentioned, for example. These combination drugs are independent, or can be used combining two or more sorts, and the loadings are suitably chosen in the range which does not spoil the purpose of this invention. As an antioxidant, a phenolic antioxidant, the Lynn system antioxidant, a sulfur system antioxidant, etc. are mentioned, for example, and a phenolic antioxidant, especially an alkylation phenolic antioxidant are preferred also in these. The coloring of a container and strength reduction by the oxidation degradation at the time of shaping, etc. can be prevented without reducing transparency etc. by blending these antioxidants. These antioxidants may be used independently, respectively or can also be used combining two or more sorts. Although the loadings of an antioxidant are suitably chosen in the range which does not spoil the purpose of this invention, they are usually 0.01 to 1 weight section preferably 0.001 to 5 weight section to alicyclic-structure-containing-polymer-resin 100 weight section. The polymer (rubber and resin) of other kinds can be mixed to using—for this invention alicyclic structure containing polymer resin, and a molding material can also be presented as a polymer composition.

[0024] Specifically Olefin system polymer; polyisobutylenes, such as polyethylene and polypropylene, Isobutylene system polymers, such as isobutylene polyisoprene rubber; Polybutadiene, Polyisoprene, a butadiene styrene random copolymer, an isoprene styrene random copolymer, An acrylonitrile butadiene copolymer, an acrylonitrile styrene-butadiene-rubber copolymer, A styrene-butadiene-rubber block copolymer, a styrene styrene-butadiene-rubber block copolymer, Diene system polymers, such as isoprene styrene block copolymer and styrene isoprene styrene block copolymer; Poly butyl acrylate, Acrylic polymers, such as polyhydroxyethyl methacrylate; Polyvinyl alcohol, The polymer of vinyl compounds, such as polyvinyl acetate and a vinyl acetate styrene copolymer; Polyethylene oxide, Epoxy system polymers, such as polypropylene oxide and epichlorhydrin rubber; fluorine system polymer [, such as vinylidene fluoride system rubber and tetrafluoride ethylene-propylene rubber,]; etc. are mentioned. these elasticity polymers — the structure of cross linkage — an owner — the bottom may be a thing and what introduced the functional group by the reaction of degeneration may be used. Also in the above-mentioned polymer, a diene system polymer is preferred and the hydride which hydrogenated the carbon-carbon unsaturated bond of this polymer especially is excellent in respect of rubber elasticity, mechanical strength, pliability, and dispersibility.

[0025] In this invention, blow molding of the above-mentioned alicyclic structure containing polymer resin can be carried out, and a container can be obtained. An injection-blow-molding method is used for a blow molding method. (2) after injection blow molding fabricates preforming which is a hollow body which has an opening by (1) injection molding -- inserting said preforming into a blow mold and carrying out heat melting, from an opening, air is blown into an inside and blow molding is performed. As for preforming, in a described method, it is preferred to usually use the cylindrical thing which has a fixed diameter of a section. In this invention, the draw magnification (y) of a lengthwise direction is a ratio of the length under the head of the container to the length under a preforming head (portion extended) (extended portion), and lateral draw magnification (x) is a ratio of the overall diameter of the transverse direction of a container to the overall diameter of the transverse direction of preforming. An overall diameter is the greatest diameter when the section of preforming and a container is circular, and when a section is a polygon or an ellipse form, it is the greatest equivalent diameter. The draw magnification y of a lengthwise direction preferably the blow molding container of this invention 1.35 or less [0.9 or more]. It is 1.35 or less [1 or more] most preferably, and the ratio (x/y) of the lateral draw magnification x to that [y] of a lengthwise direction is 1.8 or less [1.3 or more] most preferably 1.9 or less [1.25 or more]. When the draw magnification y and the in-every-direction draw magnification ratio (x/y) of a lengthwise direction are in a mentioned range, a container is excellent in solvent crack-proof nature. the process condition at the time of preforming shaping -- a cylinder temperature -- usually -- 200-350 ** 150-400 ** is the range of 230-330 ** more preferably. If a cylinder temperature is too low, mobility will get worse, a strain will be produced in the container obtained, and when a cylinder temperature is too high, there is a possibility that a container may color by the pyrolysis of resin, etc. The diameter of preforming and the inside diameter of hollow sections, and the length of preforming can be suitably chosen with the size of the container made into the purpose. the case

where the process condition at the time of blow molding sets glass transition temperature of the alicyclic structure containing polymer resin to be used to Tg -- blow mold temperature -- usually -(Tg-55 **)(Tg-10 ** is -(Tg-45 **)(Tg-12 **) preferably.) If a preforming process condition and blow molding conditions are in a mentioned range, the solvent crack-proof nature of a container will improve.

[0026]The container of this invention obtained with the described method is usually 0.7-2 mm in thickness preferably 0.5-3 mm. As shape of a container, although cylindrical shape, a prismatic form, and spherical ** are mentioned, cylindrical shape and a prismatic form are preferred from viewpoints of impact strength etc. Even if a container is skirt breadth shape applied to a pars basilaris ossis occipitalis from an opening, it may be the shape where the center section of the height direction swelled etc. Even if it is not restricted but is planate about especially the shape of the pars basilaris ossis occipitalis of a container, it may be the shape which has a hollow toward the inside. As for the container of this invention, it is preferred that it is the shape which has the neck and idiosoma which can attach a lid where sealing preservation of drugs, the foodstuffs, etc. is carried out so that [so that the sealing preservation of drugs the foodstuffs, etc. can be carried out, and] processing of steam sterilization etc. can be performed. A lid is attached, and as for a neck, what has an uneven part etc. in which a flight channel, a lid, and fitting are possible is preferred so that it can seal.

[0027]After the blow molding container of this invention is filled up with a fluid, the medicine container of powder state, especially medicine, etc., it is suitable as a medicine container sterilized and used. It is suitable for the container for the sterile energy agents for which it is required that an aseptic condition should specifically be held highly, the container for inspection diagnostic drugs, such as a contrast medium, etc. In addition, analyzing containers, such as a container for a drop by drop titration, and a test tube; blood collecting tube; specimen container; ultraviolet-rays test cell for a sampling for [for infusion solution kits / for container; eye-drops container; pure water] container; hemanalysis; A scalpel and a can child, Laboratory instruments, such as medical supply; beakers, such as a sterile container; disposable syringe of medical devices, such as gauze and a contact lens, and a prefilled syringe, a vial, an ampul, a test tube, and a flask; it can be used conveniently for housing [of an artificial organ]; etc. Although the blow molding container of this invention is preferred also as bottles, such as a food preservation container and soft drinks, it is preferred also as a food container to which the oil from sebum, saliva, etc. adheres especially easily like tableware, a feeding bottle, and a mug, and the most preferred as a feeding bottle.

[0028]

[Example]Although the example of manufacture, an example, and a comparative example are given and this invention is explained more concretely hereafter, the range of this invention is not limited to these examples. In these examples, a [part] is a weight reference, as long as there is no notice especially. The measuring method of various physical properties is as follows.

[0029](1) Glass transition temperature (Tg) was measured with the differential scanning calorimeter (the DSC method).

(2) Especially the molecular weight was measured as a polyisoprene reduced property measured with the gel permeation chromatography (GPC) which uses cyclohexane as a solvent, unless it indicated.

(3) The following methods estimated evaluation of solvent crack-proof nature. After applying commercial vegetable oil to the entire surface of the idiosoma of ten blow molding containers obtained by the method of mentioning later, it puts into autoclave and steaming treatment is performed for 20 minutes at 121 **. The container of the sample was taken out and the number of that by which the white blush mark of the grade which can be checked by visual observation was observed was evaluated.

[0030][The example 1 of manufacture] Keeping at 45 **, after putting 0.82 copy of 1-hexene, 0.15 copy of dibutyl ether, and 0.30 copy of triisobutylaluminum into a reactor at a room temperature and mixing to 500 copies of dried cyclohexane under a nitrogen atmosphere. tricyclo [4.3.0.1^{2,5}] deca- 3,7-diene (a dicyclopentadiene.) The following, DCP, 80 copies of brief sketches, a 1,4-methano-1,4,4 a,9a-tetrahydro fluorene. (The following, MTF, and a brief sketch) 50 copies and the norbornene system monomer mixture which consists of 70 copies of tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-dodec-3-ene (the following, TCD, and brief sketch), 40 copies of tungsten hexachlorides (0.7% toluene solution) were continuously added over 2 hours, and it polymerized. 1.06 copies of butyl

glycidyl ether and 0.52 copy of isopropyl alcohol were added to the polymerization solution, the polymerization catalyst was inactivated, and the polymerization reaction was stopped. When the rate of a copolymerization ratio of each norbornene system monomer in a polymer was calculated from the remains norbornene presentation (based on the gas chromatography method) in the solution after a polymerization, it was almost equal to the brewing presentation at DCP/MTF/TCD=40/25/35.

[0031] Subsequently, 100 copies of reaction solutions containing the acquired ring-opening-polymerization object are received, Add 270 copies of cyclohexane and five copies of nickel alumina catalysts (made by the JGC chemicals company) are further added as a hydrogenation catalyst, Warmed to the temperature of 200 **, it was made to react for 4 hours, having pressurized 5MPa by hydrogen and agitating, and the reaction solution which contains DCP/MTF/TCD ring-opening-polymerization object hydrogenation polymer 20% was obtained. After filtration removed a hydrogenation catalyst from the obtained reaction solution, the elasticity polymer (Kuraray Co., Ltd. make; SEPUPON 2002) and the antioxidant (made in Tiba Speciality Chemicals; IRUGA NOx 1010) were added and dissolved (all are 0.1 pair per 100 copies of polymers). Subsequently, the volatile constituent of cyclohexane which is a solvent, and others was removed from the solution using the cylindrical concentration oven (made by Hitachi), and it extruded to strand shape, and the hydrogenation polymer was pelletized after cooling, and were collected from the extrusion machine. As for the weight average molecular weight (Mw) of this ring-opening-polymerization object hydrogenation thing, Tg of 35,000 and a hydrogenation rate was 134 ** 99.9%.

[0032] [Example 1] After drying the pellet obtained in the example 1 of manufacture at 70 ** for 2 hours using the air forced oven which circulated air, With 95 mm in height, 15 mm in diameter of a section, and a capacity of 120 ml preforming was fabricated on with 280 ** of cylinder-temperatures, and hot runner 280**, and a preform mold temperature of 120 ** conditions using AOKI TECHNICAL LABORATORY SBIII250. Said preforming has a neck over 15 mm from an opening, and the flight channel is formed in the neck. Subsequently, the draw magnification y of a lengthwise direction (height direction) uses 1 and the blow mold that the lateral (diametral direction) draw magnification x is set to 1.2 (lateral orientation magnification / vertical draw magnification = $x/y=1.2$), to the above-mentioned preforming, Blow molding was performed on conditions with a degree of blow mold temperature of 110 **, blowing air into the above-mentioned preforming, and the container which has a neck which has an opening, and idiosoma was obtained. As a result of evaluating by doing the above-mentioned solvent crack-proof examination using the above-mentioned container, the number of those by which the white blush mark was checked was one among at most ten. An evaluation result is shown in Table 1.

[0033]

[Table 1]

| | 縦延伸倍率 (y) | 縦横延伸倍率比 (x / y) | 耐ソルベントクラック性 (白化本数) |
|----------|--------------|--------------------|-----------------------|
| 実施例 1 | 1. 0 | 1. 2 | 1 / 10 |
| 実施例 2 | 1. 0 | 1. 4 | 0 / 10 |
| 実施例 3 | 1. 0 | 1. 6 | 0 / 10 |
| 実施例 4 | 1. 0 | 1. 8 | 1 / 10 |
| 実施例 5 | 0. 9 | 2. 0 | 1 / 10 |
| 比較例 1 | 1. 4 | 0. 8 | 5 / 10 |
| 比較例 2 | 0. 8 | 2. 25 | 6 / 10 |
| 比較例 3 | 1. 5 | 1. 2 | 8 / 10 |
| 比較例 4 | 1. 0 | 2. 5 | 6 / 10 |

[0034] [Examples 2-5] Henceforth, the vertical draw magnification y and the lateral orientation magnification x were changed and evaluated. An evaluation result is shown in Table 1.

[0035] [Comparative examples 1-4] Similarly, the vertical draw magnification y and the lateral orientation magnification x were changed and evaluated. An evaluation result is shown in Table 1.

[0036]As mentioned above, the blow molding container whose ratio (x/y) of lateral draw magnification to the draw magnification x of a lengthwise direction and that [y] of this lengthwise direction serves as the range of this invention according to Table 1, As opposed to hardly milking in the steaming treatment after vegetable oil spreading (examples 1-6), Five or more samples milked that (comparative example 3) in which the draw magnification y of the thing (comparative examples 1, 2, and 4) in which the draw magnification ratio (x/y) of a lengthwise direction and a transverse direction separates from the range of this invention, and a lengthwise direction separates from the range of this invention.

[0037]

[Effect of the Invention]According to this invention, the suitable blow molding container for the object for drugs and a food grade excellent in solvent crack-proof nature is provided, so that a white blush mark does not arise under steam atmosphere, also after the oil etc. have adhered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-118718

(P2003-118718A)

(43)公開日 平成15年4月23日(2003.4.23)

| | | | |
|--------------------------|-------|---------|--------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
| B 6 5 D | 1/09 | B 2 9 C | 3 E 0 3 3 |
| A 6 1 J | 1/10 | B 2 9 K | 4 F 2 0 8 |
| B 2 9 C | 49/08 | B 2 9 L | 22:00 |
| // B 2 9 K | 45:00 | B 6 5 D | 1/00 A |
| B 2 9 L | 22:00 | A 6 1 J | 1/00 3 3 1 Z |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-314516(P2001-314516)

(22)出願日 平成13年10月11日(2001.10.11)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 昆野 剛志

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 南 幸治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

F ターム(参考) 3E033 AA01 BA30 BB01 CA07 CA20

DA03 FA03

4F208 AA12 AG07 AG23 AH55 AH63

LA04 LN29

(54)【発明の名称】 プロー成形容器

(57)【要約】

【課題】 人等が触れて油分が付着した状態でもスチーミ滅菌が可能な程に耐ソルベントクラック性に優れた、医薬品用や食品用として好適な容器を提供すること。

【解決手段】 脂環式構造含有重合体樹脂を以下の条件でプロー成形する。プロー成形条件：縦方向の延伸倍率yが0.9以上1.4未満、該縦方向の延伸倍率yに対する横方向の延伸倍率xの比(x/y)が1.2~2となるようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環式構造含有重合体樹脂をブロー成形して得られる、縦方向の延伸倍率yが0.9以上1.4未満、横方向の該縦方向の延伸倍率yに対する横方向の延伸倍率xの比(x/y)が1.2~2であるブロー成形容器。

【請求項2】 胴体部及び首部を有する請求項1記載のブロー成形容器。

【請求項3】 首部に螺子溝を有する請求項2記載のブロー成形容器。

【請求項4】 医薬品容器又は食品容器である請求項1乃至3記載のブロー成形容器。

【請求項5】 哺乳瓶である請求項1乃至3記載のブロー成形容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブロー成形容器に関し、さらに詳しくは、医薬品容器又は食品容器等として好適なブロー成形容器に関する。

【0002】

【従来の技術】医薬品容器や食品容器などは従来ガラス製のものが使用されてきたが、軽量化、易廃棄性などの観点からプラスチック製のものに置き換わりつつある。そうした中で、熱可塑性ノルボルネン系樹脂製の容器が、透明性、耐熱性、耐薬品性、低溶出性などに優れるために医薬品容器や食品容器などに好適であることが報告されている。一方、ポリスチレンなどの芳香族ビニル系重合体を芳香環部分まで水素添加して得られる脂環式構造含有ポリマーも、同様に、透明性、耐熱性、耐薬品性、低溶出性などに優れるため医薬品容器や食品容器などに好適である旨知られている。特開平11-170345号公報には、上記の芳香族ビニル系重合体の水素添加物を、一定のブロー倍率でブロー成形することにより、落下衝撃時の強度や耐スチーム滅菌性を向上させて医薬品容器などに使用できるものとした例が開示されている。

【0003】しかし、上記のような脂環式構造含有ポリマーの容器であっても、例えば乳幼児が繰り返し使用する哺乳瓶、食器類、点眼薬の容器などは油分等が付着する頻度が高いため、使用途中、すなわち容器に油分等が付着した状態でスチーム滅菌等を行った場合にはソルベントクラックなどによる白化が生じる場合があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、油分が付着した状態でもスチーム滅菌が可能な程に耐ソルベントクラック性に優れた、医薬品用や食品用として好適な容器を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性飽和ノルボル

ネン系樹脂を、縦方向の延伸倍率を一定範囲に設定し、さらに前記縦方向の延伸倍率に対する横方向の延伸倍率を一定範囲に設定して特別な延伸条件でブロー成形した容器が、耐ソルベントクラック性に優れ、人が触れた後でスチーム滅菌しても白化しないことを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】かくして本発明によれば、(1)脂環式構造含有重合体樹脂をブロー成形して得られる、縦方向の延伸倍率yが0.9以上1.4未満、該縦方向の延伸倍率yに対する横方向の延伸倍率xの比(x/y)が1.2~2であるブロー成形容器、(2)胴体部及び首部を有する前記のブロー成形容器、(3)首部に螺子溝を有する前記のブロー成形容器が、及び(4)医薬品容器又は食品容器である前記のブロー成形容器、哺乳瓶である前記のブロー成形容器がそれぞれ提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の容器は、脂環式構造含有重合体樹脂をブロー成形して得られるものであり、縦方向の延伸倍率yが0.9以上1.4未満であり、且つ、該縦方向の延伸倍率yに対する横方向の延伸倍率xの比(x/y)が1.2~2であることを特徴とするものである。

【0008】本発明に使用する脂環式構造含有重合体樹脂は、重合体の繰り返し単位中に脂環式構造を含有するものであり、脂環式構造を主鎖及び側鎖のいずれに有していてもよい。脂環式構造としては、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造などが挙げられるが、熱安定性等の観点からシクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数は、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個の範囲であると、耐熱性及び透明性に優れた容器が得られる。脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと耐熱性が低下し好ましくない。なお、脂環式構造含有重合体樹脂中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、使用目的に応じて適宜選択される。

【0009】脂環式構造含有重合体樹脂の具体例としては、(1)ノルボルネン系重合体、(2)单環の環状オレフィン系重合体、(3)環状共役ジエン系重合体、(4)ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素化物などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、ノルボルネン系重合体水素化物、ビニル脂環式炭化水素重合体及びその水素化物などが好ましい。

【0010】(1)ノルボルネン系重合体
50 本発明に用いるノルボルネン系重合体としては、ノルボ

ルネン系モノマーの開環重合体、ノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、これらの水素化物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーとこれと共に重合可能なその他のモノマーとの付加共重合体などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度等の観点から、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素化物が最も好ましい。

【0011】ノルボルネン系モノマーとしては、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)及びその誘導体(環に置換基を有するもの)、トリシクロ[4.3.1².5.0¹.⁸]-デカ-3,7-ジエン(慣用名シクロペントジエン)及びその誘導体、テトラシクロ[7.4.1¹⁰.1³.0¹.⁸.0².⁷]-トリデカ-2,4,6,11-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンともい:慣用名メタノテトラヒドロフルオレン)及びその誘導体、テトラシクロ[4.4.1².5.1⁷.1⁰.0]-ドデカ-3-エン(慣用名:テラシクロドデセン)及びその誘導体、などが挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルキレン基、ビニル基、アルコキシカルボニル基などが例示でき、上記ノルボルネン系モノマーは、これらを2種以上有していてもよい。具体的には、8-メトキシカルボニル基-テトラシクロ[4.4.1².5.1⁷.1⁰.0]-ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ[4.4.1².5.1⁷.1⁰.0]-ドデカ-3-エンなどが挙げられる。これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0012】これらノルボルネン系モノマーの開環重合体、またはノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体は、モノマー成分を、公知の開環重合触媒の存在下で重合して得ることができる。開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、オスミウムなどの金属のハロゲン化物と、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物、及び還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの单環の環状オレフィン系单量体などを挙げることができる。

【0013】ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素化物は、通常、上記開環重合体の重合溶液に、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属を含む公知の水素化触媒を添加し、炭素-炭素不飽和結合を水素化することにより得ることができる。

【0014】ノルボルネン系モノマーの付加重合体、またはノルボルネン系モノマーとこれと共に重合可能なその他のモノマーとの付加(共)重合体は、これらのモノマーを、公知の付加重合触媒、例えば、チタン、ジルコニウム又はパナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて(共)重合させて得ることができる。

【0015】ノルボルネン系モノマーと共に重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のα-オレフィン、及びこれらの誘導体;シクロブテン、シクロヘンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、及びこれらの誘導体;1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン;などが用いられる。これらの中でも、α-オレフィン、特にエチレンが好ましい。

【0016】これらの、ノルボルネン系モノマーと共に重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。ノルボルネン系モノマーとこれと共に重合可能なその他のモノマーとを付加共重合する場合は、付加共重合体中のノルボルネン系モノマー由来の構造単位と共に重合可能なその他のモノマー由来の構造単位との割合が、重量比で通常30:70~99:1、好ましくは50:50~97:3、より好ましくは70:30~95:5の範囲となるように適宜選択される。

【0017】(2) 单環の環状オレフィン系重合体
单環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの单環の環状オレフィン系单量体の付加重合体を用いることができる。

【0018】(3) 環状共役ジエン系重合体
環状共役ジエン系重合体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系单量体を1,2-または1,4-付加重合した重合体及びその水素化物などを用いることができる。

【0019】本発明で使用されるノルボルネン系重合体、单環の環状オレフィン系重合体又は環状共役ジエン系重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液(重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液)のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常5,000~500,000、好ましくは8,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000の範囲である

ときに、容器の機械的強度、及び成形加工性とが高度にバランスされて好適である。

【0020】(4) ビニル脂環式炭化水素重合体

ビニル脂環式炭化水素重合体としては、例えば、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体及びその水素化物；スチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素化物；などが挙げられ、ビニル脂環式炭化水素重合体やビニル芳香族系単量体と、これらの単量体と共に重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体などの共重合体及びその水素化物など、いずれでもよい。ブロック共重合体としては、ジブロック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合体などが挙げられ、特に制限はない。

【0021】本発明で使用されるビニル脂環式炭化水素重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラ法で測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常10,000～300,000、好ましくは15,000～250,000、より好ましくは20,000～200,000の範囲であるときに、容器の機械的強度及び成形加工性とが高度にバランスされて好適である。

【0022】本発明で使用される脂環式構造含有重合体樹脂のガラス転移温度(T_g)は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常、80°C以上、好ましくは100°C～250°C、より好ましくは120°C～200°Cの範囲である。この範囲において、耐熱性と成形加工性とが高度にバランスされ好適である。

【0023】なお、本発明で使用される脂環式構造含有重合体樹脂には、必要に応じて各種配合剤を配合することができる。配合剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤等の安定剤；滑剤、可塑剤等の樹脂改質剤；染料や顔料等の着色剤；帶電防止剤等が挙げられる。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合せて用いることができ、その配合量は本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。酸化防止剤としては、たとえばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性等を低下させることなく、成形時の酸化劣化等による容器の着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、あるいは2種以上を組み合わせて用いることもできる。酸化防止剤の配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、脂環式構造含有重合体樹脂100重量部

に対して通常0.001～5重量部、好ましくは0.01～1重量部である。また、本発明に使用するの脂環式構造含有重合体樹脂には、他の種類の重合体（ゴムや樹脂）を混合して、重合体組成物として成形材料に供することもできる。

【0024】具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ポリイソブチレン、イソブチレン・イソブレンゴムなどのイソブチレン系重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン・ステレンランダム共重合体、イソブレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、イソブレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体などのジェン系重合体；ポリブチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレートなどのアクリル系重合体；ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル・スチレン共重合体などのビニル化合物の重合体；ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エビクロルヒドリンゴムなどのエポキシ系重合体；フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレン-ブロビレンゴムなどのフッ素系重合体；などが挙げられる。これらの軟質重合体は、架橋構造を有したものであってもよく、また、変性反応により官能基を導入したものでもよい。上記重合体の中でもジェン系重合体が好ましく、特に該重合体の炭素-炭素不飽和結合を水素化した水素化物が、ゴム弾性、機械強度、柔軟性、分散性の点で優れる。

【0025】本発明においては、上記の脂環式構造含有重合体樹脂をブロー成形して容器を得ることができる。ブロー成形法には、インジェクションブロー成形法を用いる。インジェクションブロー成形は、(1)射出成形により、開口部を有する中空体であるブリフォームを成形した後、(2)前記ブリフォームをブロー金型内に挿入し、加熱溶融させながら開口部より内部にエアーを吹き込んでブロー成形を行う。上記方法において、ブリフォームは、通常、断面の直径が一定の円柱状のものを用いるのが好ましい。本発明において、縦方向の延伸倍率(y)とは、ブリフォーム首下（延伸される部分）の長さに対する容器の首下（延伸された部分）の長さの比率であり、横方向の延伸倍率(x)とは、ブリフォームの横方向の最大径に対する、容器の横方向の最大径の比率である。尚、最大径とは、ブリフォーム及び容器の断面が円形である場合には最大の直径であり、断面が多角形又は橢円形である場合には、最大の相当直径である。本発明のブロー成形容器は、縦方向の延伸倍率yが、好ましくは0.9以上1.35以下、最も好ましくは1以上1.35以下であり、縦方向の延伸倍率yに対する横方向の延伸倍率xの比(x/y)が、好ましくは1.25

30

40

50

以上1.9以下、最も好ましくは1.3以上1.8以下である。縦方向の延伸倍率y及び、縦横延伸倍率比(x/y)が上記範囲にあると、容器は耐ソルベントクラック性に優れる。ブリフォーム成形時の成形条件は、シリンダー温度が、通常、150~400°C、好ましくは200~350°C、より好ましくは230~330°Cの範囲である。シリンダー温度が過度に低いと流動性が悪化し、得られる容器にひずみを生じ、シリンダー温度が過度に高いと樹脂の熱分解等により容器が着色するおそれがある。ブリフォームの直径及び中空部分の内径、ブリフォームの長さは目的とする容器の大きさにより適宜選択することができる。ブロー成形時の成形条件は、用いる脂環式構造含有重合体樹脂のガラス転移温度をTgとした場合に、ブロー金型温度が、通常、(Tg-55°C)~(Tg-10°C)、好ましくは(Tg-45°C)~(Tg-12°C)である。ブリフォーム成形条件及びブロー成形条件が上記範囲にあると、容器の耐ソルベントクラック性が向上する。

【0026】上記方法で得られた本発明の容器は、厚みが、通常、0.5~3mm、好ましくは0.7~2mmである。容器の形状としては、円柱状、角柱状、球状等が挙げられるが、衝撃強度等の観点から円柱状、角柱状が好ましい。容器は、開口部から底部にかけての裾広がり形状であっても、高さ方向の中央部が膨らんだ形状などであってもよい。また容器の底部の形状については特に制限されず、平面状であっても内側に向かって窪みのある形状であってもよい。本発明の容器は、医薬品や食品等を密閉保存できるように、また、医薬品や食品等を密閉保存した状態でスチーム滅菌等の処理ができるように、蓋を取り付けることができる首部及び胴体部を有する形状であるのが好ましい。首部は、蓋が取り付けられ、かつ密閉できるように、螺子溝、蓋と嵌合可能な凹凸部等を有しているものが好ましい。

【0027】本発明のブロー成形容器は、液体、粉体状の薬品容器、特に薬品等を充填した後に滅菌して使用する薬品容器として適当である。具体的には無菌状態が高度に保持されることを要求される無菌精剤用の容器や、造影剤などの検査診断薬用の容器などに適当である。その他、点滴用容器や輸液キット用容器；点眼薬容器；純水用容器；血液分析用のサンプリング用試験管；採血管；検体容器；紫外線検査セルなどの分析容器；メスやカン子、ガーゼ、コンタクトレンズなどの医療器具の滅菌容器；ディスポーザブルシリンジやプレフィルドシリンジなどの医療用具；ピーカー、バイアル、アンプル、試験管、フラスコなどの実験器具；人工臓器のハウジング；などに好適に使用できる。また、本発明のブロー成形容器は、食料品保存容器、清涼飲料水などのボトルとしても好適であるが、特に、食器、哺乳瓶、マグカップなどのように皮脂や唾液等からの油分が付着しやすい食品容器としても好適であり、哺乳瓶として最も好適であ

る。

【0028】

【実施例】以下、本発明について、製造例、実施例及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。これらの例において、【部】は、特に断りのない限り、重量基準である。また、各種物性の測定法は、次の通りである。

【0029】(1) ガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量計(DSC法)により測定した。

10 (2) 分子量は、特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリイソブレン換算値として測定した。

(3) 耐ソルベントクラック性の評価は以下の方法により評価した。後述する方法で得られたブロー成形容器10本の胴体部の表面全面に、市販のサラダ油を塗布した後、オートクレープに入れて121°Cにて20分間スチーム処理を行う。サンプルの容器を取り出して、目視観察で確認できる程度の白化が観察されたものの本数を評価した。

20 【0030】【製造例1】窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン500部に、1-ヘキセン0.82部、ジブチルエーテル0.15部、トリイソブチルアルミニウム0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45°Cに保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1².5]デカ-3,7-ジエン(ジシクロペニタジエン、以下、DCPと略記)80部、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン(以下、MTFと略記)50部、及びテトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁹]ードデカ-3-エン(以下、TCDと略記)70部からなるノルボルネン系モノマー混合物と、六塩化タンクステン(0.7%トルエン溶液)40部とを、2時間かけて連続的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシルエーテル1.06部とイソプロビルアルコール0.52部を加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。重合体中の各ノルボルネン系モノマーの共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成(ガスクロマトグラフィー法による)から計算したところ、DCP/MTF/TCD=40/25/35ではほぼ仕込組成に等しかった。

30 【0031】次いで、得られた開環重合体を含有する反応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加え、さらに水素化触媒としてニッケル-アルミナ触媒(日揮化学社製)5部を加え、水素により5MPaに加圧して攪拌しながら温度200°Cまで加温して4時間反応させ、DCP/MTF/TCD開環重合体水素化ポリマーを20%含有する反応溶液を得た。得られた反応溶液から濾過により水素化触媒を除去した後、軟質重合体(クラレ社製；セブトン2002)、及び酸化防止剤(チバスベシャリティ・ケミカルズ社製；イルガノック

40

ス1010)を、添加して溶解させた(いずれも重合体100部あたり0.1部)。次いで、溶液から、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を、円筒型濃縮乾燥器(日立製作所製)を用いて除去し、そして水素化重合体を押出機からストランド状に押出し、冷却後ペレット化して回収した。この開環重合体水素添加物の、重量平均分子量(M_w)は35,000、水素添加率は99.9%、 T_g は134°Cであった。

〔0032〕〔実施例1〕製造例1で得られたペレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて70℃で2時間乾燥した後、青木固研究所製SBII1250を用いて、シリンダー温度280℃、ホットランナー280℃、プリフォーム金型温度120℃の条件で、高さ95mm、断面の直径15mm、容量120mlのプリフォ

| | 綫延伸倍率 (y) | 綫横延伸倍率比 (x/y) | 耐ソルvents性 (白化本数) |
|----------|--------------|------------------|---------------------|
| 実施例 1 | 1.0 | 1.2 | 1/10 |
| 実施例 2 | 1.0 | 1.4 | 0/10 |
| 実施例 3 | 1.0 | 1.6 | 0/10 |
| 実施例 4 | 1.0 | 1.8 | 1/10 |
| 実施例 5 | 0.8 | 2.0 | 1/10 |
| 比較例 1 | 1.4 | 0.8 | 5/10 |
| 比較例 2 | 0.8 | 2.25 | 6/10 |
| 比較例 3 | 1.5 | 1.2 | 8/10 |
| 比較例 4 | 1.0 | 2.5 | 6/10 |

【0034】〔実施例2～5〕以降、縦延伸倍率y及び横延伸倍率xを変えて評価した。評価結果を表1に示す。

【0035】〔比較例1～4〕同様に、縦延伸倍率y及び横延伸倍率xを変えて評価した。評価結果を表1に示す。

【0036】以上、表1によれば、縦方向の延伸倍率x及び該縦方向の延伸倍率yに対する横方向の延伸倍率の比(x/y)が本発明の範囲となるプロー成形容器は、サラダ油塗布後のスチーム処理において殆ど白化しない※

* ムを成形した。前記ブリフォームは、開口部から 15 mmに渡り首部を有し、首部には螺子溝が形成されている。次いで、上記ブリフォームに対し、縦方向（高さ方向）の延伸倍率 y が 1、横方向（直径方向）の延伸倍率 x が 1.2（横延伸倍率／縦延伸倍率 = $x/y = 1$ 。2）となるようなブロー金型を用い、ブロー型温度 110 °Cの条件で、上記ブリフォーム内にエアーを吹き込みながらブロー成形を行い、開口部を有する首部と、胴体部とを有する容器を得た。上記容器を用い、前述の耐ソルベントクラック試験を行って評価した結果、白化の確認されたものは、多くても 10 本中 1 本であった。評価結果を表 1 に示す。

[0033]

【表1】

※のに対し（実施例1～6）、縦方向と横方向の延伸倍率比（ x/y ）が本発明の範囲を外れるもの（比較例1、2、4）及び縦方向の延伸倍率yが本発明の範囲を外れるもの（比較例3）は、5本以上のサンプルが白化した。

(0037)

【発明の効果】本発明によれば、油などが付着した状態でも、スチーム雰囲気下において白化が生じない程に、耐ソルベントクラック性に優れた、医薬品用や食品用に好適なブロー成形容器が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ?

識別記号

F I
B65D 1/00

テーマコード（参考）

c